

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01178554
PUBLICATION DATE : 14-07-89

APPLICATION DATE : 07-01-88
APPLICATION NUMBER : 63001545

APPLICANT : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : MATSUMOTO SHIGEMI;

INT.CL. : C08L101/00 C08K 5/09 C08K 5/42 // (C08L101/00, C08L 77:12)

TITLE : THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To make it possible to form a resin composition excellent in permanent antistatic property, by mixing a thermoplastic resin with a polyether-ester- amide elastomer and a specified fluoroalkyl compound.

CONSTITUTION: This thermoplastic resin composition comprises 100pts.wt. thermoplastic resin (a), 1-50pts.wt. polyether-ester-amide elastomer (b) and 0.01~10pts. wt. at least one member (c) selected from among monovalent metal salts of sulfonic or carboxylic acids of fluoroalkyl compounds of the general formula: R_fZ-M (wherein R_f is a 1-3C perfluoroalkyl group, Z is $-SO_3-$ or $-CO_2-$, and M is a monovalent metal). It is desirable that a resin having properties suitable for the purpose of use is selected as said thermoplastic resin. Component (b) includes also a polyether amide elastomer and a polyester amide elastomer. Examples of component (c) include CF_3SO_3Li , CF_3SO_3Na , CF_3COOLi and CF_3COONa .

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

DEST AVAIL ARLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑯ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A) 平1-178554

⑤Int.Cl.

C 08 L 101/00
C 08 K 5/09
5/42
//(C 08 L 101/00
77:12)

識別記号

L T A
K A R
K B U

厅内整理番号

2102-4J
6845-4J
6845-4J

⑥公開 平成1年(1989)7月14日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑦発明の名称 热可塑性樹脂組成物

⑧特願 昭63-1545

⑨出願 昭63(1988)1月7日

⑩発明者 和田 一仁 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63

⑪発明者 松本 繁美 兵庫県明石市大明石町2-2-12

⑫出願人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

⑬代理人 弁理士 浅野 真一

明細書

1. 発明の名称

热可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 热可塑性樹脂100重量部に、ポリエーテルエスチルアミドエラストマー1~50重量部と少なくとも一種以上の下記一般式(1)

R₁-Z-M₁ (1)

(式中、R₁は炭素数1~3のバーフルオロアルキル基、Zは-SO₂-, -CO₂-, M₁は1価の金属を表す)

で示されるフッ素アルキル基含有化合物のスルホン酸または、カルボン酸の1価の金属塩0.01~1.0重量部とからなる热可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(技術上の利用分野)

本発明は、優れた帶電防止性を有する热可塑性樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術と問題点)

热可塑性樹脂は、その優れた特性によつて広汎な分野に使用されているが、一般に電気抵抗が大きく、摩擦、または接触により容易に帶電し、ゴミやはこりを吸引して外観を損ねる等、成形体・シート・フィルム・織物の分野で様々なトラブルの原因になつてゐる。この欠点を改良するために、従来いろいろな方法が提案されている。例えば帶電防止剤を練り込んだり、成形品裏面に塗布する方法がある。これらの方法は簡単ではあるが、裏面に存在する帶電防止剤を水洗、摩擦等の手段で除去すると帶電防止性が失われる。それでも練り込む方法では、成形体内部に含まれている帶電防止剤が一部裏面にブリードして、これを補つてゐるが、特にポリスチレンやABS樹脂では帶電防止剤が内部から裏面にブリードし難い等の問題がある。また、热可塑性樹脂を化学的に改質する方法がある。例えば帶電防止能のある单量体を共重合せる方法があるが、一般に帶電防止性が不十分であつて、成形性が著しく低下するという問題があつた。また、ポリアルキレンオキサイド基を

特開平1-178554 (2)

含む重量体を共重合する方法 (特開昭58-98317) があるが、低密度状態での帶電防止性を得ることは難しい。

(問題点を解決するための手段及び作用)

本発明者らは、洗浄等により帶電防止効果が低下しない永久帶電防止性を有する熱可塑性樹脂を得るために観察検討した結果、熱可塑性樹脂にポリエーテルエスチルアミドエラストマーと特定のフッ素アルキル基含有化合物を配合した組成物が永久帶電防止性を有することを見い出し、本発明に至つた。すなわち本発明は、熱可塑性樹脂100重量部にポリエーテルエスチルアミドエラストマー1~50重量部と少なくとも一種以上の下記一段式(i)

R'₁ Z - M(i)

(式中、R'₁は炭素数1~3のバーフルオロアルキル基、Zは-SO₂ -、-CO₂ -、Mは1価の金属を表す)で示されるフッ素アルキル基含有化合物のスルホン酸の1価の金属塩またはカルボン酸の1価の金属塩0.01~10重量部とからな

る熱可塑性樹脂組成物を内容とする。以下詳しく本発明を説明する。

この発明における熱可塑性樹脂としては、格別制限すべきものは存しないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、メタクリル酸樹脂、ABS樹脂、AABS樹脂、ACPS樹脂、AES樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリエスチル、ポリウレタン、などが挙げられ、これらのブレンド物でもよい。本発明は、これらいずれの熱可塑性樹脂に対しても帶電防止性を付与できる。要は、使用目的に合致した特性を有する樹脂を選択することが好ましい。

本発明に用いられるポリエーテルエスチルアミドエラストマーとは、ポリエーテルアミドエラストマー、ポリエスチルアミドエラストマーを含めたものである。具体的には、①ポリアミドブロック(1)とポリエーテルブロック(1)から構成されたもの、②ポリアミドブロック(1)とポリエスチルブロック(1)から構成されたもの、

アクリルから構成されたもの、③ポリアミドブロック(1)とポリエーテルブロック(1)とポリエスチルブロック(1)から構成されたもの、④ポリアミドブロック(1)とポリエーテルブロック(1)とがエステル結合したものなどが例示できる。

本発明でポリアミドブロック(1)とは、ポリアミド形成性化合物で構成されたもので、アミノカルボン酸またはラクタムもしくはナイロン塩からなるものである。ここでいうアミノカルボン酸またはラクタムもしくはナイロン塩としては、ε-アミノカブロン酸、ε-アミノエナント酸、ε-アミノカブリル酸、ε-アミノペルゴン酸、ε-アミノカブリノン酸、1,1-アミノウンデカノン酸、1,2-アミノドデカノン酸などのアミノカルボン酸あるいはカブロラクタム、ラウロラクタム等のラクタムやナイロン6·6、6·10、6·12、11·6、11·10、11·12、12·6、12·10、12·12などのナイロン塩が挙げられる。

本発明でいうポリエーテルブロック(1)としては、

ポリ(アルキレンオキシド)グリコールなどのポリエーテルオリゴマーがあげられる。ポリ(アルキレンオキシド)グリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリ(1,2および1,3ブロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとブロピレンオキシドのブロック又はランダム共重合体などが挙げられる。

本発明でいうポリエスチルブロック(1)とは、ジアシッドとジオールとから合成されるポリエスチルであり、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン2,6-ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4,4'-ジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸及びコハク酸、シウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカシジ酸等の脂肪族ジカルボン酸成分とエチレングリコール、ブロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ベン

特開平1-178554 (3)

タメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコールのジオール成分から形成されるポリマー単位のものが挙げられる。また、ω-カブロラクトン、ω-オキシカブロン酸等から合成されたポリカブロラクトン系ポリエステルが挙げられる。

ポリエーテルエステルエラストマーの製造法としては、その成分となるブロックをそれぞれ先に合成してから、さらにブロック間をエステル結合により結合して製造してもよいし、別の方法として、1つのブロックを先に合成しておいて、さらに残りのブロックの成分半量体と混合して結合する方法等もとづける。

本発明でポリエーテルエステルエラストマーは、熱可塑性樹脂：0.0重量部に対して1～50重量部、好ましくは1～30重量部である。ポリエーテルエステルニシストマーが1重量部未満では帶電防止性が低下し、50重量部を超えると耐熱性、耐衝撃性が低下するので好ましくない。

本発明で用いられる一般式(R₁-Z-M)で示

されるフッ素アルキル基含有化合物のスルホン酸またはカルボン酸の1価の金属塩において、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等の1価の金属である。具体的には、スルホン酸塩としてCF₃SO₃Li、CF₃SO₃Na、CF₃SO₃K、CF₃SO₃Rb、CF₃CF₂SO₃Li、CF₃CF₂CF₂SO₃Na、(CF₃)₂CFSO₃K等があり、カルボン酸塩としてCF₃COOLi、CF₃COONa、CF₃COOK、CF₃COORb、CF₃CF₂COOLi、CF₃CF₂CF₂COONa、(CF₃)₂CFCOOH等がある。特にCF₃SO₃Li、CF₃SO₃Na、CF₃SO₃K、CF₃SO₃Rb等、トリフルオロメタンスルホン酸の1価の金属塩が好ましい。

上記金属塩の少なくとも1種以上を、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.05～1.0重量部、好ましくは0.2～3重量部添加して用いる。金属塩が0.05重量部未満では帯電防止性が改良されず、また1.0重量部を超えると加工性に悪影響を及ぼす他に、耐衝撃性、耐熱性が低下するので好ましくない。

熱可塑性樹脂とポリエーテルエステルエラストマーと金属塩との混合は公知の方法を採用できる。

即ちパウダープレンド、溶融混練、溶液ブレンド、水性分散ブレンドなどの方法が採用される。又、必要に応じ、ブレンドに際し、安定剤、顔料、滑潤剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

上発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、押出成形、圧縮成形、真空成形法等の通常の加工方法を適用できる。具体的な応用分野としては、例えばカセットテープレコーダーケース、計器類カバー等の電気機器部品、包装用品、照明器具、達成その他の帯電防止性を必要とする用途に適している。

(発明の効果)

上記のようにして得られる本発明組成物は永久帯電防止性に優れたものである。

(実施例)

以下、実施例によつて本発明を説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない、実施例中「部」は重量部であり、「%」は重量%である。

(1) 热可塑性樹脂組成物(ABS樹脂タイプ)

熱可塑性樹脂として、ABS系樹脂：カネエースM U H(塗料化学工業製)を、ポリエーテルエステルアミドエラストマーとしてペバックスE S 5 5 6 2(アトケム社製)とグリルアミドE L Y 2 0 N Z(エムス社製)を、フッ素アルキル基含有化合物のスルホン酸の1価の金属塩又はカルボン酸の1価の金属塩としてCF₃SO₃Li、CF₃SO₃Na、CF₃CF₂CF₂COOLi、を表1に示す割合となる様にスーパーミキサーを用いてブレンドし、押出機に供給して240℃でペレット化した。このペレットを射出成形機に供給し、250℃で平板とテストピースの成形を行い、特性値の測定に供した。その結果は表1に示した。

(2) 热可塑性樹脂組成物(ポリ塩化ビニル-ABS樹脂ブレンドタイプ)

ポリ塩化ビニルとしてP(平均重合度)=600のものを、ABS樹脂としてポリブタジエン20%、アクリルニトリル20%、ステレン60%からなる樹脂でメチルエチルケトン可溶分の固有粘度([η]_{sp}/C)=0.4(d/6、N、N-ジメ

BEST AVAILABLE COPY

特開平1-178554 (4)

チルフォルムアミド溶液、30℃)のものを使用し、これら以外のものは(I)と同じものを使用し、表2に示す割合でブレンドした。これに、さらに安定剤、滑剤としてジブチルスズマレート2部、ジブチルスズメルカブト1部、トリグリセライド1部、エチレンビスステアリルアシド1部をブレンドし、以下(I)と同様に行つた。結果は表2に示した。

(3)熱可塑性樹脂組成物(ポリカーボネット-ABS樹脂ブレンドタイプ)

ポリカーボネットとしてFN-2500(出光石油化学会製)を、ABS樹脂としてポリブタジエン20%、α-メチルステレン50%、ステレン10%、アクリルニトリル20%からなる樹脂でメチルエチルケトン可溶分の固有粘度(η_{sp}/c)=0.5(ml/g、N,N-ジメチルフォルムアミド溶液、30℃)のものを使用する以外は(I)と同様に行つた。ブレンドの割合及び結果を表3に示した。

特性値の測定方法:

得られた平板またはテストピースを用いて測定した。

(イ)表面固有抵抗は、平板を用いて、23℃、50%相対湿度の雰囲気に48時間放置後、超絶縁抵抗計(タケグ理研製)を使用して測定した。

(ロ)飽和帶電圧及び帶電圧半滅期は、平板を用いて、23℃、50%相対湿度の雰囲気に48時間放置後、スタチックオメスター(穴戸商社製)を使用し、10000Vの印加電圧で測定した。

(ハ)アイソツト衝撃強度は、ASTM(D256-54T)に従い、23℃、ノツチ付で測定した。

本発明による実施例1~12の場合は、比較例1~7に比べて、帶電防止性が優れていることがわかる。

表 1

	実 施 例						比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
熱可塑性樹脂									
A	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリエーテルエステルアミドエラストマー									
B	10	20	20	20				10	
C					20	20			20
フッ素アルキル基含有化合物									
CF ₃ SO ₃ Li	0.2	0.2			0.2				
CF ₃ SO ₃ Na			0.2			0.2			
CF ₃ CF ₂ CF ₂ COOLi				1.0					
特性値									
表面固有抵抗(Ω)	10 ¹²	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴
飽和帶電圧(V)	1000	700	750	900	1000	1050	1600	1300	1200
帶電圧半滅期(sec)	2	17	17	1	1	1	∞	∞	10
Isod衝撃強度(kg·cm/cm)	12	12	12	11	12	12	13	12	12

A:市販ABS系樹脂:カネガースM.U.H(塗装化学工業製)

B:市販ポリエーテルエステルアミドエラストマー:ペバックスES5562(アトケム社製)、ポリエーテルポリアミドブロック共重合体

C:市販ポリエーテルエステルアミドエラストマー:グリルアミドELY20NZ(エムス社製)、12ナイロン系

表 2

	実施例	比較例
熱可塑性樹脂	7	8
PVC	50	50
ABS	50	50
ポリイーステルアミドエラストマー		
B	20	20
C	20	20
フッ素アルキル基含有化合物		
CF ₃ SO ₃ Li	0.2	0.2
CF ₃ SO ₃ Na		
特性値	0.2	
表面固有抵抗 (Ω)	10 ¹¹	10 ¹¹
飽和帶電圧 (V)	900	1000
帶電圧半減期 (sec)	1	1
120d衝擊強度 (kg·cm/cm)	19	19

PVC: ポリ塩化ビニル F (平均重合度) = 600
 ABS: ポリアクリルニトリル 20%、アクリルニトリル 60%
 からなる樹脂、メチルエチケトン可溶分の固有粘度 (η_{SP}/C)
 = 0.4 (d/g、N-Nジメチルフルムアミド溶液、30°C)

表 3

	実施例	比較例
熱可塑性樹脂	1.0	1.1
PC	60	60
ポリイーステルアミドエラストマー	40	40
B	20	20
C	20	20
フッ素アルキル基含有化合物		
CF ₃ SO ₃ Li	0.2	0.2
特性値		
表面固有抵抗 (Ω)	10 ¹¹	10 ¹¹
飽和帶電圧 (V)	1050	950
帶電圧半減期 (sec)	2	1
120d衝擊強度 (kg·cm/cm)	19	29

PV: ポリカボネート、FN = 2500 (出光石油化成製)
 ABS: ポリアクリル 20%、 α -メチルスチレン 10%
 アクリルニトリル 20%からなる樹脂、メチルエチケトン可溶分の
 固有粘度 (η_{SP}/C) = 0.5 (d/g、N-Nジメチルフルム
 アミド溶液、30°C)

特許出願人 滌潤化学工業株式会社
 代理人 代理士 渡野真一

手続補正書

昭和63年4月14日

特許庁役官 小川邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許第1545号

2. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市北区中之島三丁目2番4号
(094) 滌潤化学工業株式会社

氏名(名称) 代表者 新納清人

4. 代理人

住所 大阪市西区京町堀1丁目13番2号
深原ビル5階(電話 06-441-4177)

氏名 (6932) 井理士 渡野真一

5. 補正命令の日付 自然

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の範囲の詳細な説明の欄



8. 補正の内容

BEST AVAILABLE COPY